

PUBLICATION NUMBER : 05311466  
PUBLICATION DATE : 22-11-93

APPLICATION DATE : 13-05-92  
APPLICATION NUMBER : 04148125

APPLICANT : MITSUBISHI ALUM CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI REIKO;

INT.CL. : C23C 28/00 C23C 18/36 C23C 22/34 C23F 15/00 H01L 21/314

TITLE : INDUSTRIAL MATERIAL WITH FORMED FLUORINATED PASSIVE STATE FILM

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance corrosion resistance to corrosive gases, etc., by specifying the compsn. of a thin Ni-W-P alloy film formed on the surface of a base material such as a metal or ceramics.

CONSTITUTION: A thin Ni-W-P alloy film contg.  $\leq 5\%$  W and  $\geq 9\%$  P is formed on the surface of a base material and a fluorinated passive state film not contg. W-P is formed on at least the surface of the alloy film. Since the compsn. of the alloy film is specified as mentioned above, the corrosion resistance of the fluorinated passive state film formed on the alloy film, especially the corrosion resistance to special gases having high reactivity and corrosiveness used in the production of a semiconductor can be remarkably enhanced..

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-311466

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 28/00	C			
18/36				
22/34				
C 23 F 15/00		8414-4K		
H 01 L 21/314	A	7352-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全11頁)

(21)出願番号 特願平4-148125

(22)出願日 平成4年(1992)5月13日

(71)出願人 000162847  
橋本化成株式会社  
大阪市西区西本町2丁目3番6号(山岡ビル)  
(71)出願人 000176707  
三菱アルミニウム株式会社  
東京都港区芝2丁目3番3号  
(72)発明者 大見 忠弘  
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2丁目1番17-301号  
(74)代理人 弁理士 尾関 弘

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ化不働態膜を形成した工業材料

(57)【要約】

【目的】耐食性を著しく向上させることが出来、特に半導体製造の分野において有効なフッ化不働態膜を形成した工業材料を提供すること。

【構成】基材の表面に、組成がニッケル・タングステン・リンからなり、その組成範囲がタングステン5%以下およびリン9%以上の合金薄膜を形成し、該合金薄膜の少なくとも表面に、タングステン・リンを含まないフッ化不働態膜を形成したこと。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基材の表面に、組成がニッケル・タングステン・リンからなり、その組成範囲がタングステン5%以下およびリン9%以上の合金薄膜を形成し、該合金薄膜の少なくとも表面に、タングステン・リンを含まないフッ化不働態膜を形成したことを特徴とする工業材料。

【請求項2】基材の表面に、組成がニッケル・タングステン・リンからなり、その組成範囲がタングステン0.5%以上2%以下、およびリン10%以上13.5%以下の合金薄膜を形成し、該合金薄膜の少なくとも表面に、タングステン・リンを含まないフッ化不働態膜を形成したことを特徴とする請求項1に記載の工業材料。

【請求項3】前記基材を金属またはその合金により形成したことを特徴とする請求項1に記載の工業材料。

【請求項4】前記基材を、セラミックスあるいはプラスチックにより形成したことを特徴とする請求項1に記載の工業材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属、セラミックスあるいはプラスチック等の表面にフッ化不働態膜を形成した工業材料に関し、特にハロゲンガス等の腐食性ガスに対する耐食性を著しく向上させることを可能としたフッ化不働態膜を形成した工業材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、半導体製造プロセスにおいては、例えば、BCl<sub>3</sub>、SiF<sub>4</sub>、WF<sub>6</sub>、Cl<sub>2</sub>等の反応性及び腐食性の強い特殊ガスが使用されており、このガス雰囲気中に水分が存在すると加水分解が生じ、塩化水素やフッ化水素等の強い腐食性を示す酸が発生してしまう。そのため、これらのガスを扱う貯蔵容器、配管、反応チャンバ等にアルミニウムまたはアルミニウム合金製品（以下アルミニウム製品と略称する）を使用しても、容易に腐食されてしまうという問題点があった。

【0003】上記ガスによる腐食を防止することが種々試みられている。既に本発明者等は、AlまたはAl合金の表面にニッケル・タングステン・リンからなるめっき膜を形成し、該めっき膜の少なくとも表面にタングステン・リンを含まないフッ化不働態膜を形成した材料に係る発明を出願した（特願平2-283151号）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記出願に係る発明により形成されたフッ化不働態膜は、基材の表面に形成されたニッケル合金薄膜が、一部ニッケル及びニッケル合金の混合相からなり、従って形成されたフッ化不働態膜も完全な均一膜となり得ず、理想的な不働態膜が形成されていない。

【0005】本発明は前述した点に鑑みてなされたもので、腐食性ガス等における耐食性を著しく向上させることが出来、特に半導体製造の分野において有効なフッ化

不働態膜を形成した工業材料を提供することをその課題とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】この課題は、基材の表面に、組成がニッケル・タングステン・リンから成り、且つその構造が前記ニッケル・タングステン・リンから成る単一の相（以下単相のニッケル・タングステン・リンと言う）で構成されたニッケル合金薄膜を形成し、該合金薄膜の少なくとも表面に、タングステン・リンを含まないフッ化不働態膜を形成した工業材料に於いて、特に上記3成分から成るニッケル合金薄膜の夫々の組成範囲をタングステン5%以下およびリン9%以上となすことにより、解決される。

## 【0007】

【発明の構成並びに作用】元来、ニッケル・タングステン・リンめっき膜は優れた耐食性を示すことは周知の事実であり、更にニッケル・タングステン・リンめっき膜をフッ化不働態化処理してニッケル・タングステン・リンめっき膜の表面に形成されたNiF<sub>2</sub>よりなるフッ化不働態膜は更に優れた耐食性を示す点については、本発明者等により、既に出願されている（特願平2-283151号）。

【0008】しかしながら、本発明者等が更に研究を重ねた結果、ニッケル・タングステン・リンめっき膜中の各元素の比率を最適に設定することにより、著しく優れた特性を示す略々単相のニッケル・タングステン・リンめっき膜上に形成されたフッ化不働態膜を形成し得ることを発見した。

【0009】即ち通常のニッケル・タングステン・リンめっき膜はフッ化不働態化処理の過程によりニッケル及びニッケル合金の混合相からなる膜が形成され、この様な混合相膜上に形成されたフッ化不働態膜は、粒界を伴った不均一な不働態膜となり、理想的な不働態膜には成り難いことが本発明者等の引き続く研究で明らかとなつた。

【0010】本発明者等は理想的単相膜上に形成されたフッ化不働態膜を形成すべくX線回折による構造解析を試みた結果、目的とする略々単相のニッケル・タングステン・リンめっき膜上に形成されたフッ化不働態膜を形成すべき条件を確立すると共に、本発明により形成されたフッ化不働態膜は耐食性能を評価するに最も優れた評価方法である不働態電位測定法により従来のフッ化不働態膜よりも一段と優れた性能を有することを確認した。

【0011】本発明の最大の特徴は、上記略々単相のニッケル・タングステン・リンから成るニッケル合金薄膜の夫々の組成範囲を、特にタングステン5%以下、およびリン9%以上、更に望ましくはタングステン0.5%以上2%以下、およびリン10%以上13.5%以下とすることであり、この様な特定の組成範囲となすことにより、この上に形成されるフッ化不働態膜の耐食性を著

しく向上せしめ得る点にある。

【0012】この際、上記ニッケル合金薄膜の組成範囲が上記特定の範囲を外れると、フッ化不働態膜の耐食性は著しく向上しない。

【0013】本発明に於いては、上記本発明者等の発明に係る先願たる特願平2-283151号の発明に対し、上記ニッケル合金薄膜の夫々の組成範囲を上記特定の範囲となすこと以外は、全て上記先願発明の技術がそのまま採用される。

【0014】

【発明の効果】半導体プロセスには反応性及び腐食性の強い特殊ガスが多数使用されており、又イオンポンパード装置等の最も苛酷な雰囲気でのプロセスが要求され、且つこれらのプロセスは常に一定の条件で行われることが歩留向上的必須条件である。

【0015】しかしながら従来の装置は十分な耐食性を有しておらず、プロセスに伴う腐食が大きな問題となっている。更にプロセスにより発生する副生成物等の装置への堆積により、常に一定のプロセス条件が得られない。従って定期的に装置を開放し洗浄することにより、プロセス条件を一定化する方法が一般的である。

【0016】本発明の工業材料を前記プロセスに採用することにより、装置の腐食が防止出来るだけでなく、プロセスにより発生した堆積物の除去も装置を開放することなしに解決し得る。即ち、耐食性、耐イオンポンパード性の向上により、活性なガス及びプラズマ等の使用が可能となり、従ってプロセスにより発生した堆積物を揮発性のガス状に転換し、除去する密閉式洗浄が可能となる。プロセス装置の開放は稼働率を極端に低下させるだけでなく、今後要求される超高集積半導体の製造に於いて克服すべき最も重要な課題である。本発明により前記課題を解決し得るものである。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

【0018】

【実施例1】本実施例に於いて、表面にフッ化不働態膜を形成した供試材の基材としてはアルミニウム合金 (#5086) を使用した。上記供試材の表面に、夫々含有量の異なるニッケル・タンクス滕・リンの無電解めっきを施し、夫々のめっき表面をフッ化不働態化処理した。

10 【0019】全供試材共にフッ化処理の条件は同一であり、350°Cで80分間フッ素化の後、不活性ガス中で350°C、12時間の熱処理を施してある。

【0020】供試材はA、B、C、D、E、F、G、H、Iの9種類からなり、供試材D、E、F、G、H、Iは本発明による略々単相のニッケル・タンクス滕・リン合金薄膜上に形成されたフッ化不働態膜を有す。

【0021】供試材A、B、C、D、E、F、G、H、Iのうち比較例として例示したA、B、Cはニッケルおよびニッケル合金からなる混合相のニッケル・タンクス滕・リン合金薄膜上に形成されたフッ化不働態膜を有す。

【0022】表1に供試材A、B、C、D、E、F、G、H、Iのニッケル・タンクス滕・リンめっき膜の、めっき処理液のpH、膜厚、めっき膜中のニッケル・タンクス滕・リンの各重量%、およびめっき膜の磁性及び350°C×1時間、350°C×8時間の熱処理後の磁性を示す。尚、各重量%の分析はEPMA (Electron Probe Micro Analysis) により分析した。

30 【0023】

【表1】

サンプル	pH	めっき膜厚 (μm)	磁性 (GAUSS)		めっき膜中のWおよびP含有量	
			350℃×1h	350℃×8h	EPMA(cps)	cpsより換算(%)
A	4.0	5.4	1400	1300	Ni : 31123	Ni : 91.0
					W : 927	W : 0.57
					P : 6964	P : 8.5
B	4.5	9.6	1400	1600	Ni : 31460	Ni : 91.0
					W : 940	W : 0.56
					P : 6790	P : 8.2
C	5.0	13.2	2200	2200	Ni : 32071	Ni : 92.0
					W : 932	W : 0.56
					P : 6005	P : 7.2
D	5.5	2.6	260	230	Ni : 29539	Ni : 86.0
					W : 1544	W : 0.70
					P : 8586	P : 13.3
E	6.0	5.2	180	160	Ni : 29801	Ni : 86.1
					W : 2026	W : 0.90
					P : 8444	P : 13.0
F	6.5	4.4	8.6	160	Ni : 30008	Ni : 86.0
					W : 5482	W : 2.3
					P : 7688	P : 11.7
G	7.0	6.6	31	160	Ni : 30088	Ni : 86.1
					W : 5297	W : 2.2
					P : 7709	P : 11.7
H	7.5	5.6	31	110	Ni : 29836	Ni : 86.0
					W : 7960	W : 3.3
					P : 7005	P : 10.7
I	8.0	6.4	13	20	Ni : 29500	Ni : 86.2
					W : 11535	W : 4.8
					P : 5727	P : 9.0

## 【0024】

【実施例2】ニッケル・タンクス滕・リンめっき処理を行う場合のめっき液のpHと、めっき膜中のタンクス滕及びリン濃度の含有量の関係曲線を図1に示す。各供試材共にめっきは硫酸ニッケル・次亜リン酸ナトリウム・タンクス滕酸ナトリウム・有機酸からなるめっき液中で、めっき中の温度は82~90℃である。図1よりめっき膜中のタンクス滕及びリン濃度はめっき液のpHに大きく依存することが明白である。

## 【0025】

【実施例3】ニッケル・タンクス滕・リンめっき処理を行う場合のめっき液のpHと、めっき膜の磁性の関係、ならびにめっき膜を350℃の大気中で1時間及び8時間熱処理した場合の磁性曲線を図2に示す。

## 【0026】

【実施例4】供試材A、B、C、D、E、F、G、H、

Iに形成されたフッ化不働態膜のX線回折図を夫々図3~11に順次示す。供試材A、B、CにはNi及びNi:Pの混合相からなる回折ピークが認められる。特に供試材CにはNiの大きな回折ピークが認められる。

【0027】一方、本発明による供試材D、E、F、G、H、IにはNi又はNi:Pの回折ピークは認められず、単相のニッケル・タンクス滕・リンから構成されためっき膜であることが確認される。

## 【0028】

【実施例5】ニッケル・タンクス滕・リンめっきの合金薄膜の表面に形成されたフッ化膜のXPS(X-ray photoelectron spectrometry)解析結果を図12に示す。形成されたフッ化膜はタンクス滕及びリンを含まないフッ化ニッケルの膜であることが認められる。この図12に於いては、スペック時間は表面からの深さに相当する。

## 【0029】

【実施例6】ニッケル・タングステン・リンめっきの合金薄膜上に形成されたフッ化膜の耐プラズマ性を図13に示す。図13はフッ化膜に強度の異なるCF<sub>4</sub>プラズマを30分照射した後の残存フッ化膜の割合を示す。本発明によるフッ化膜は60eVのプラズマに対しても優れた耐プラズマ性を示すことが認められる。

## 【0030】

【実施例7】表2にニッケル・タングステン・リンめっきの合金薄膜上に形成されたフッ化膜の耐プラズマ性を示す。

サンプル	めっき膜品	熱処理品 <sup>1</sup> (350°C × 8h)	フッ化処理品
A	剥離無	剥離無	剥離無
B	"	"	"
C	"	"	"
D	"	"	"
E	"	"	"
F	"	"	"
G	"	"	"
H	"	"	"
I	"	"	"

## 【0032】

【実施例8】図14にニッケル・タングステン・リンめっきの合金薄膜上に形成されたフッ化膜の分極測定に供した測定装置を示す。

【0033】測定は試料面積1cm<sup>2</sup>、電解液1N-A1C1<sub>3</sub>(40°C)及び電気掃引速度30mV/分の電位走査法により行った。測定は全て窒素雰囲気中で実施し、測定の大きな誤差要因となる電解液中の溶存酸素は高純度窒素により十分脱気した後実施した。電流値の測定もnA/cm<sup>2</sup>の極めて低いオーダーで測定可能に改良し、フッ化膜の優れた不働態膜特性を評価し得るものである。

## 【0034】

【実施例9】図15～17に供試材A、B、C、D、E、F、G、H、Iに形成されたフッ化不働態膜の1N-A1C1<sub>3</sub>溶液25°C中における分極測定結果を示す。

【0035】供試材A、B、C、D、E、F、G、H、Iのうち本発明による供試材D、E、F、G、H、Iは、他の供試材に比べ高電位までnA/cm<sup>2</sup>の微電流域においてさえも電流は認められず、良好な不働態膜であることが認められる。特に供試材D、Eに形成されたフッ化不働態は極めて優れた不働態特性を示すことが認められる。

## 【0036】

【図面の簡単な説明】

## 【0037】

【図1】：めっき液のpHとめっき膜中のタングステン

\*き膜及び前記めっき膜の表面に形成されたフッ化膜の密着性を評価した結果を示す。測定は液体窒素中へサンプルを1分間浸漬した後、沸騰水中に1分間浸漬して1サイクルとし、繰り返し同一条件で10サイクル行った。表2に示す通り、前記過酷な条件においても全く剥離は認められず、優れた密着性を示す。

## 【0031】

## 【表2】

及びリンの含有量の関係を示すグラフである。

## 【0038】

【図2】：めっき液中のpHとめっき膜の磁性との関係及び加熱時の磁性曲線を示す。

## 【0039】

【図3】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材A)のX線回折図である。

## 30 【0040】

【図4】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材B)のX線回折図である。

## 【0041】

【図5】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材C)のX線回折図である。

## 【0042】

【図6】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材D)のX線回折図である。

## 【0043】

【図7】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材E)のX線回折図である。

## 【0044】

【図8】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材F)のX線回折図である。

## 【0045】

【図9】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材G)のX線回折図である。

## 【0046】

【図10】：フッ化不働態膜を形成した材料(供試材H)のX線回折図である。

【0047】

【図11】：フッ化不働態膜を形成した材料（供試材I）のX線回折図である。

【0048】

【図12】：フッ化不働態膜のXPS図である。

【0049】

【図13】：フッ化不働態膜の耐プラズマ特性を示す図である。

【0050】

【図14】：フッ化不働態膜の分極測定装置である。

【0051】

【図15】：同上の材料の分極測定結果を示すグラフである。

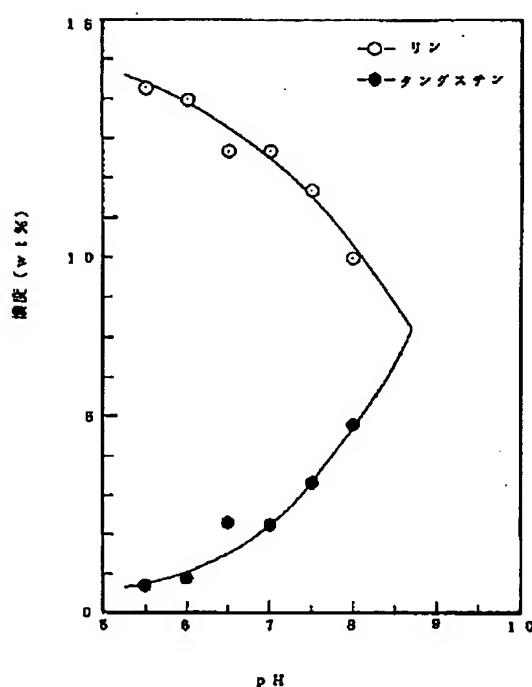
【0052】

【図16】：同上の材料の分極測定結果を示すグラフである。

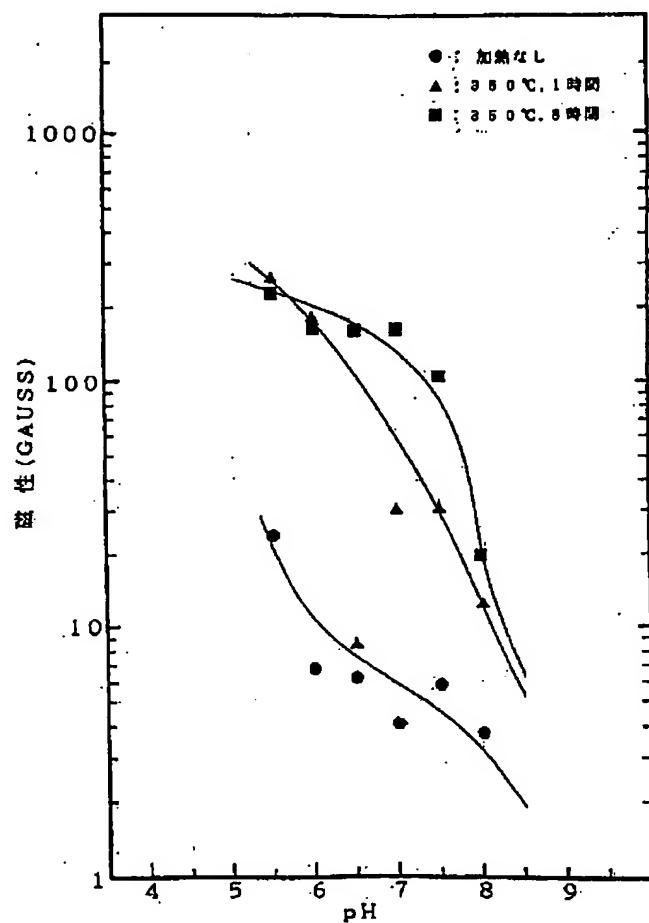
【0053】

【図17】：同上の材料の分極測定結果を示すグラフである。

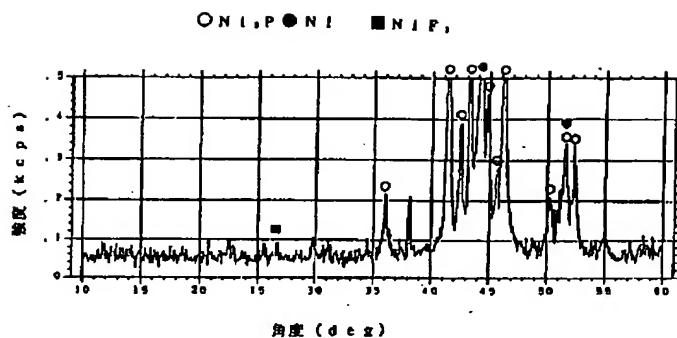
【図1】



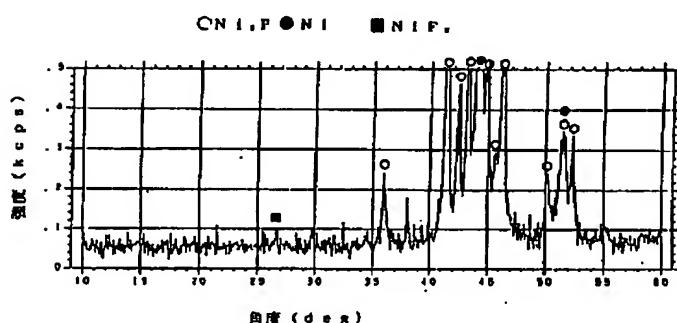
【図2】



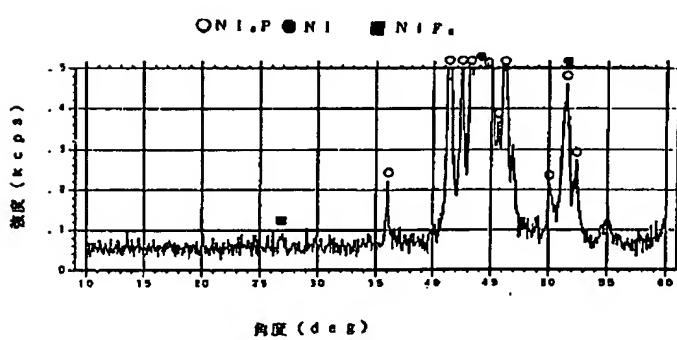
【図3】



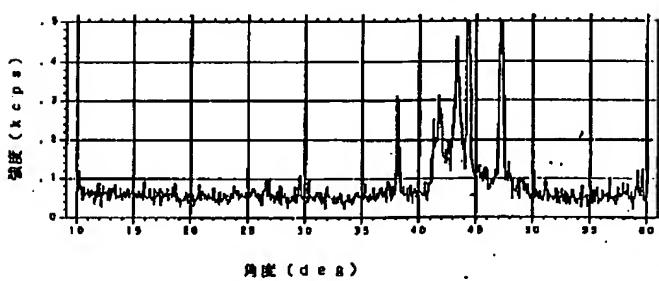
【図4】



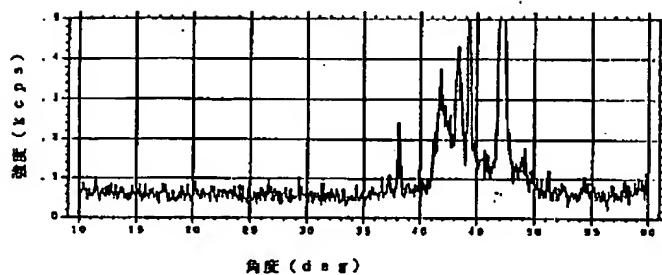
【図5】



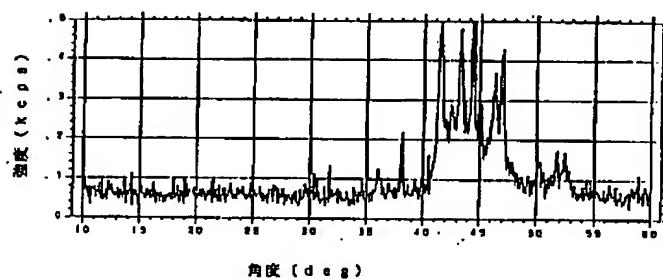
【図6】



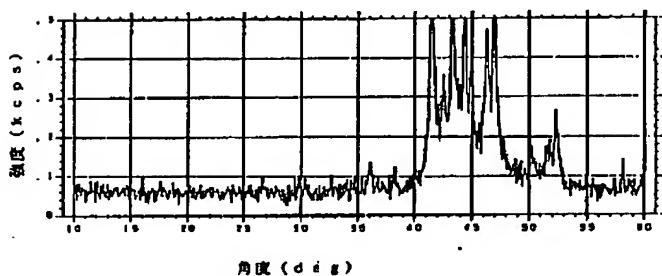
【図7】



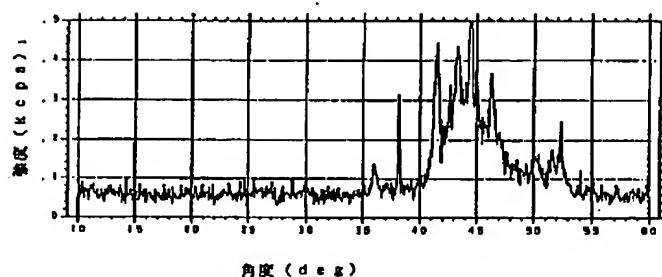
【図8】



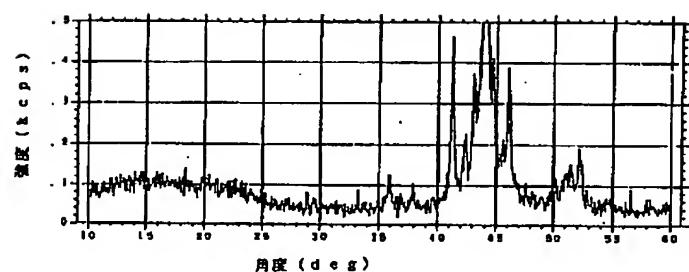
【図9】



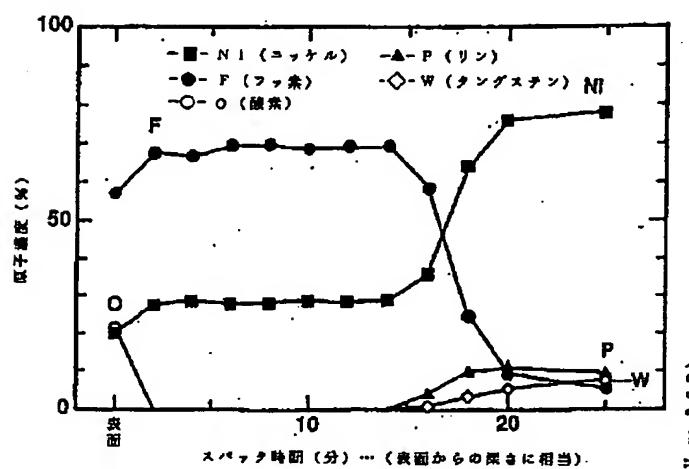
【図10】



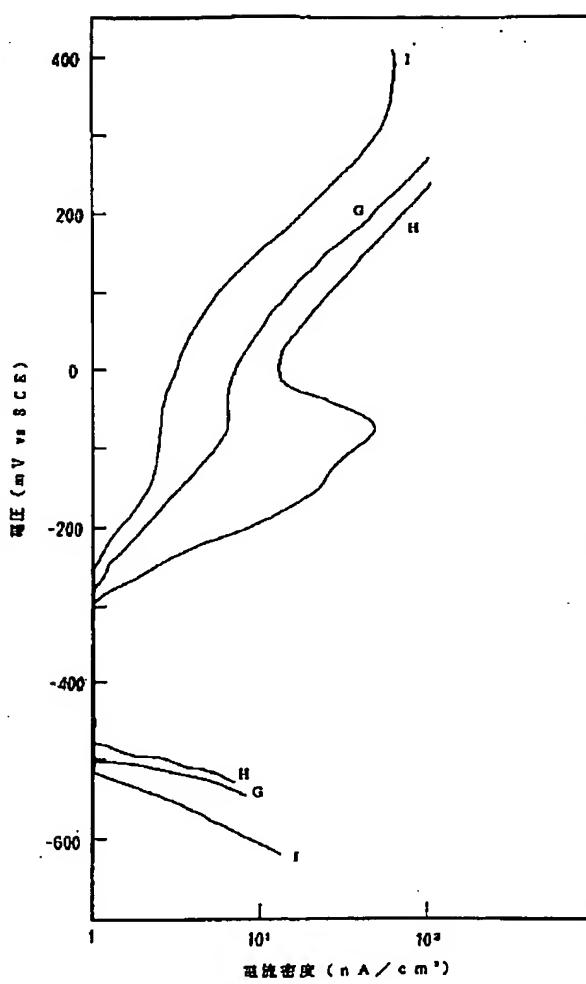
【図11】



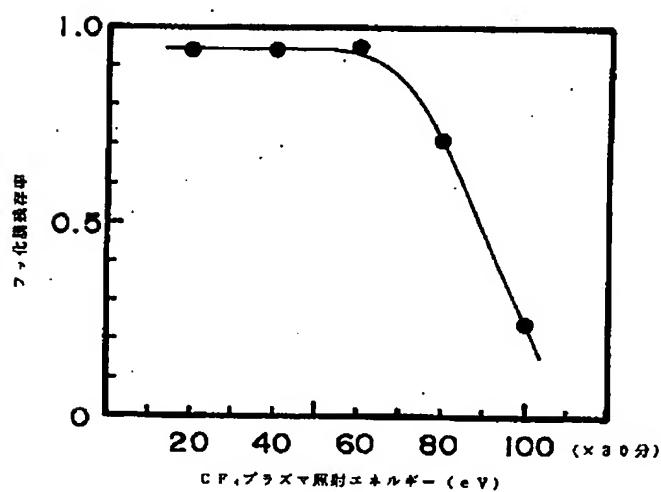
【図12】



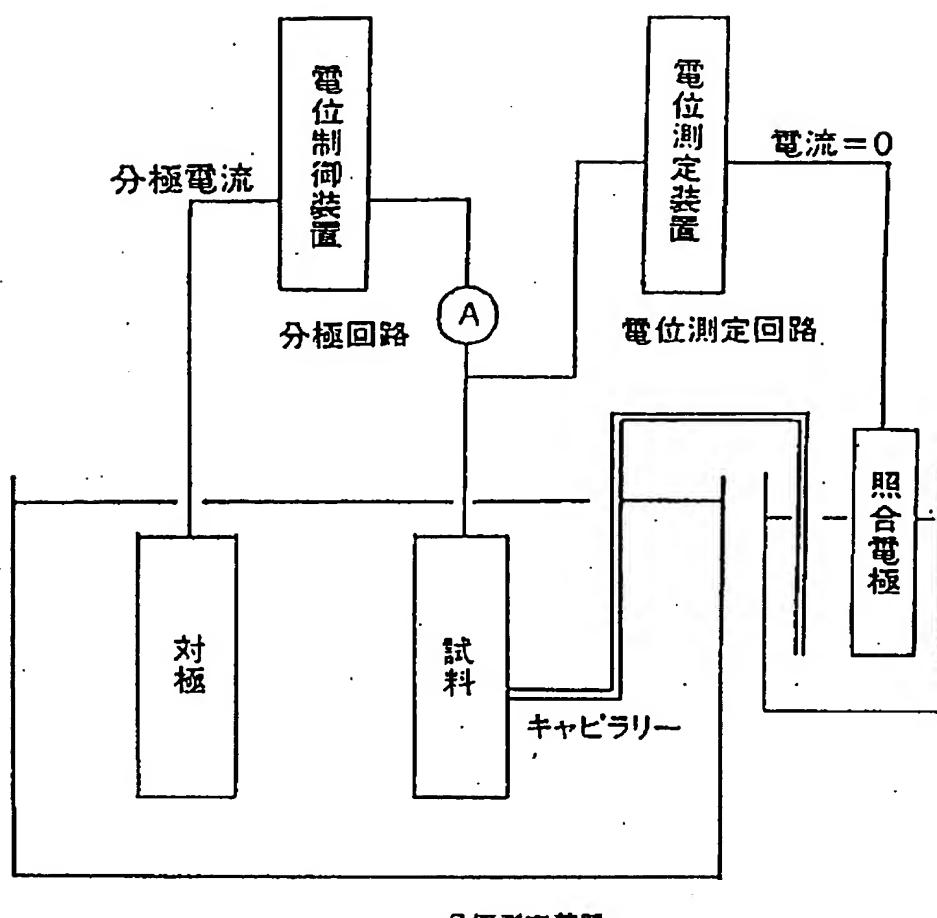
【図17】



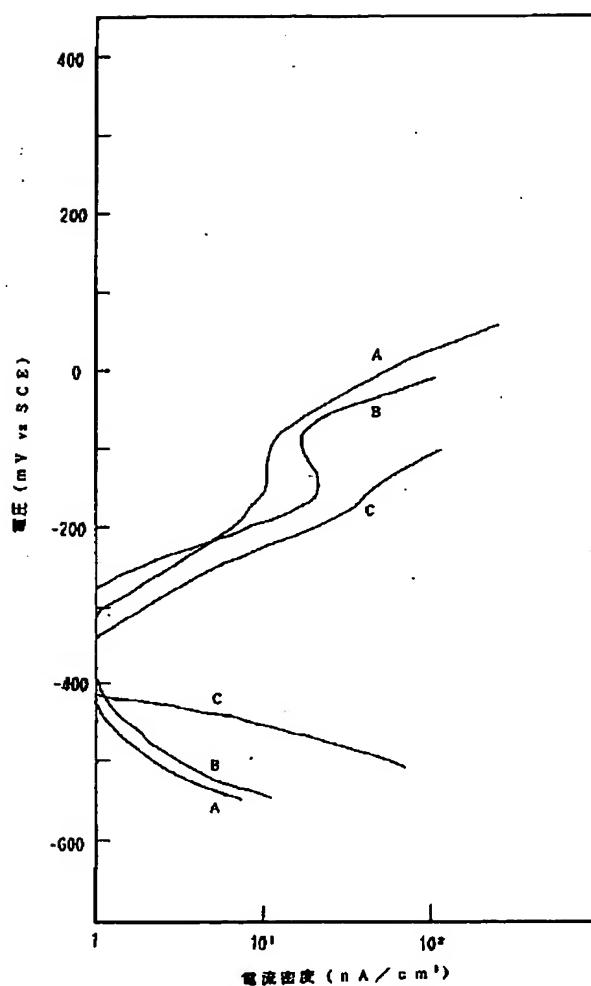
【図13】



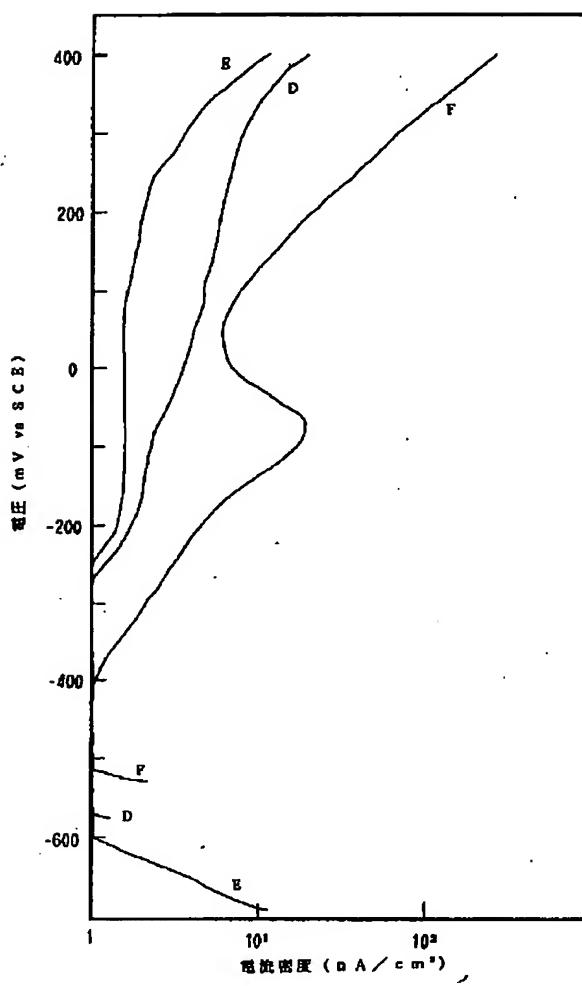
【図14】



【図15】



【図16】



## フロントページの続き

(72)発明者 三木 正博  
大阪府大阪市阿倍野区帝塚山一丁目23番14  
-521  
(72)発明者 前野 又五郎  
大阪府和泉市光明台2-42-6  
(72)発明者 平山 良司  
大阪府堺市百舌鳥陵南町3丁482

(72)発明者 泉 浩人  
大阪府高石市加茂1-19-30  
(72)発明者 千葉 和郎  
静岡県三島市芙蓉台3-22-3  
(72)発明者 三笠 和  
静岡県三島市大場1086-166  
(72)発明者 高橋 麗子  
静岡県沼津市岡一色521-1